

16/5/8  
DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

000992454

WPI Acc No: 1973-69736U/197346

Photopolymerisable compsn. - giving rapidly developable films

Patent Assignee: EASTMAN KODAK CO (EAST )

Number of Countries: 006 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
NL 7305883	A	19731030				197346 B
BE 798776	A					197346
DE 2320849	A					197347
FR 2181944	A	19740111				197405
JP 49042329	A	19740420				197425
GB 1425423	A	19760218				197608
JP 81033413	B	19810804				198135
<del>DE 2320849</del>	C	19830922				198339

Priority Applications (No Type Date): US 72247747 A 19720426

Abstract (Basic): NL 7305883 A

Photopolymerisable compsn., esp. for prodn. of relief images, consists of (I) a photopolymerisable monomer which contains two acyl gps. of an alpha, beta-ethylenically unsatd. carboxylic acid, and a part derived from a p- or m-hydroxy- or -aminobenzoic acid e.g. 2-hydroxy-3-methacryloxypropyl p-methacryloyloxybenzoate (II) a film-forming polymer binder e.g. a terpolymer of (mole %) 40-65 methyl methacrylate, 20-45 ethylacrylate, and 10-25 acrylic acid. and (III) a photoactivated polymsn. initiator e.g. (III) is a mixt. of benzophenone and Michler's ketone. Gives films which can be developed rapidly in weakly basic aqs. solns.

Title Terms: PHOTOPOLYMERISE; COMPOSITION; RAPID; DEVELOP; FILM

Derwent Class: A89; E14; G06; P83

International Patent Class (Additional): C07C-057/04; C07C-069/00;

C07C-103/66; C08F-001/16; C08F-002/44; C08F-020/34; C08F-037/00;

G03C-001/68

File Segment: CPI; EngPI



**Offenlegungsschrift 2 320 849**

Aktenzeichen: P 23 20 849.3

Anmeldetag: 25. April 1973

Offenlegungstag: 8. November 1973

Ausstellungspriorität: —

Unionspriorität

Datum: 26. April 1972

Land: V. St. v. Amerika

Aktenzeichen: 247747

Bezeichnung: Photographisches Material

Zusatz zu: —

Ausscheidung aus: —

Anmelder: Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y. (V.St.A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Wolff, W., Dr.-Ing.; Bartels, H.; Brandes, J., Dipl.-Chem. Dr.;  
Held, M., Dr.-Ing.; Wolff, M., Dipl.-Phys.; Pat.-Anwälte,  
7000 Stuttgart u. 8000 München

Als Erfinder benannt: Noonan, John Michael; Sutton, Richard Calvin;  
McConkey, Robert Charles; Rochester, N. Y. (V.St.A.)

### Photographisches Material

Die Erfindung betrifft ein photographisches Material, bestehend aus einem Schichtträger und mindestens einer hierauf aufgetragenen photopolymerisierbaren Schicht mit einem äthylenisch ungesättigten Monomeren, einem filmbildenden Bindemittel und einem photoaktivierbaren Polymerisationsinitiator.

Es ist allgemein bekannt, z.B. aus den US-PS 2 760 863, 3 060 023, 3 346 383, 3 353 955, 3 458 311 und 3 469 982 im Rahmen photographischer Reproduktionsverfahren photographische Materialien mit photopolymerisierbaren Schichten zu verwenden. Die photopolymerisierbaren Schichten dieser photographischen Materialien bestehen dabei in typischer Weise aus einem Monomeren mit ungesättigten Bindungen, welche zu einer Additionspolymerisation befähigt sind sowie einem photoaktivierbaren Polymerisationsinitiator. Als besonders vorteilhaft haben sich dabei Monomere erwiesen, welche eine oder mehrere endständige Kohlenstoff-Kohlenstoffdoppelbindungen aufweisen und welche als äthylenisch ungesättigte Monomere bezeichnet werden. Als Photopolymerisationsinitiatoren sind Verbindungen oder Verbindungsgemische geeignet, welche bei der Exponierung gegenüber aktinischer Strahlung freie Radikale erzeugen und die in ihrem angeregten Zustand mit den Doppelbindungen der Monomeren reagieren und die Polymerisation einleiten. Vorzugsweise enthalten die photopolymerisierbaren Schichten ein Bindemittel sowie gegebenenfalls einen oder mehrere Sensibilisatoren, welche die photographische Empfindlichkeit der Schicht erhöhen und/oder den Empfindlichkeitsbereich ausdehnen. Schließlich können die Schichten auch noch thermische Polymerisationsinhibitoren enthalten, welche die Lebensdauer der Schichten verlängern sowie andere Zusätze, beispielsweise Pigmente und/oder Farbstoffe.

Auf dem graphischen Gebiet werden Gemische aus Monomeren, Polymerisationsinitiatoren sowie gegebenenfalls Bindemitteln sowie den anderen beschriebenen Zusätzen zur Herstellung photomechanischer Bilder für die Verwendung als Ätz-Resists oder Plattierungs-Resists, Relief-Druckplatten und planographischen Druckplatten und dergleichen verwendet. Die Verwendbarkeit der photopolymerisierbaren Schichten für Reproduktionszwecke beruht dabei darauf, daß sich bei der Belichtung der Schicht mit aktinischer Strahlung und der dabei erfolgende Polymerisation der Monomeren ein Löslichkeitsdifferenzial zwischen den polymerisierten und nicht polymerisierten Bezirken, verbunden mit verschiedenen Erweichungspunkten der polymerisierten und nicht polymerisierten Bezirke, ausbildet. Wird somit ein photographisches Material mit einer photopolymerisierbaren Schicht bildgerecht aktinischer Strahlung exponiert, so erfolgt eine Polymerisation der Monomeren in den exponierten Bezirken, wohingegen in den nicht exponierten Bezirken keine Polymerisation erfolgt. In derartigen belichteten Schichten läßt sich ein Bild dadurch entwickeln, daß die nicht exponierten Bezirke durch ein Lösungsmittel ausgewaschen werden oder, daß die nicht exponierten Bezirke durch thermische Behandlung auf ein Bildempfangsmaterial übertragen werden oder dergleichen.

Ein Nachteil der bekannten photopolymerisierbaren Massen für die Herstellung von Photoresistschichten besteht darin, daß sie, obgleich sie von den Schichtträgern mit Entwicklungslösungen entfernt werden können, doch mikroskopische Rückstände hinterlassen. Diese Rückstände bestehen aus dünnen diskontinuierlichen Schichten in einer Schichtstärke von selten mehr als wenigen Molekülen, typischer Weise in einer Schichtstärke von weniger als 100 Ångström. In den meisten Anwendungsfällen, in denen Photoresistschichten verwendet werden, können diese mikroskopischen Rückstände ignoriert werden, da sie keine ins Gewicht fallenden nachteiligen Effekte hervorrufen. In einigen Fällen jedoch können derartige mikroskopische Rückstände jedoch zu schwerwiegenden Nachteilen führen. So hat sich beispielsweise gezeigt,

daß in den Fällen, in denen eine Photoresistschicht von einer Metalloberfläche durch eine Entwicklungslösung entfernt wird und bei der Verwendung üblicher Photoresistschichten ein mikroskopischer Rückstand hinterbleibt, daß dieser, bevor auf die Metalloberfläche eine haftende Metallschicht plattiert werden kann, mittels eines Ätzmittels entfernt werden muß. In typischer Weise wird dazu ein stark saures oder alkalisches Ätzmittel verwendet. Die Notwendigkeit der Verwendung eines solchen Ätzmittels nach der Photoresistentwicklung ist jedoch aus mehreren Gründen nachteilig. Zunächst ist bereits die Verwendung von stark sauren oder alkalischen Lösungen nachteilig. Hinzu kommt jedoch, daß mindestens eine, in der Regel mehrere zusätzliche Verfahrensstufen durch die Verwendung der sauren oder alkalischen Lösungen erforderlich werden. Schließlich wird bei der Behandlung mit einer stark sauren oder stark alkalischen Lösung auch ein Teil des das Substrat für die Plattierung bildenden Metalles entfernt. Es fallen somit mit Metallen verunreinigte saure oder alkalische Lösungen an, die, wenn sie die Umwelt nicht verschmutzen sollen, aufgearbeitet werden müssen.

Aufgabe der Erfindung ist es ein photographisches Material, bestehend aus einem Schichtträger und mindestens einer hierauf aufgetragenen photopolymerisierbaren Schicht mit einem äthylenisch ungesättigten Monomeren, einem filmbildenden Bindemittel und einem photoaktivierbaren Polymerisationsinitiator anzugeben, das gegenüber vergleichbaren photographischen Materialien den Vorteil besitzt, daß sich die photopolymerisierbare Schicht von dem Schichtträger entfernen läßt, ohne daß dabei die für übliche bekannte Photoresistmassen typischen Mikrorückstände hinterbleiben.

Der Erfindung lag die Erkenntnis zugrunde, daß sich die gestellte Aufgabe mit einem photographischen Material, bestehend aus einem Schichtträger und mindestens einer hierauf aufgetragenen photopolymerisierbaren Schicht mit einem äthylenisch ungesättigten Monomeren, einem filmbildenden Bindemittel und einem photoaktivierbaren Polymerisationsinitiator lösen läßt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die photopolymerisierbare Schicht (I) als Äthy-

lenisch ungesättigtes Monomer ein Bisacryloylderivat einer p- oder m-Hydroxy- oder Aminbenzoesäure und (II) als Bindemittel ein Carboxylgruppen aufweisendes Polymer enthält.

Gegebenenfalls kann die photopolymerisierbare Schicht noch übliche bekannte Zusätze, z.B. thermische Polymerisationsinhibitoren, Sensibilisierungsmittel und dergleichen enthalten.

Mit den erfindungsgemäßen photographischen Materialien lassen sich zähe, nicht spröde, abriebfeste photomechanische Bilder herstellen. Die photographischen Materialien können zur Herstellung von Photoresistbildern und Druckplatten verwendet werden und zwar durch Lösungsmittelentwicklung oder durch einen thermischen Übertragungsprozeß. Nach der Belichtung lassen sich die photographischen Materialien nach der Erfindung leicht mit wäßrigen alkalischen Lösungen entwickeln, d.h. ohne Verwendung organischer Lösungsmittel, wie beispielsweise chlorierter Kohlenwasserstoffe, die üblicher bekannter Weise als Entwicklungslösungsmittel verwendet werden.

Durch die Erfindung werden somit photographische Materialien mit photopolymerisierbaren Schichten geschaffen, zu deren Entwicklung wäßrige alkalische Lösungen verwendet werden können und welche sich vom Schichtträger entfernen lassen, ohne auf diesem nachteilige Mikrorückstände zu hinterlassen.

Die zur Herstellung photographischer Materialien nach der Erfindung verwendeten Äthylenisch ungesättigten Bisacryloylderivate von p- oder m-Hydroxy- oder Aminbenzoesäuren sind Verbindungen, welche an die Carboxygruppe gebunden einen Substituenten aufweisen, der einen endständigen Acrylrest aufweist, z.B. einen Acrylat-, Acrylamid-, Methacrylat- oder Methacrylamidrest und welche des weiteren in para- oder meta-Stellung zur Carboxygruppe einen Acryl<sup>oyl</sup>rest aufweisen oder einen Substituenten, der einen endständigen Acryl<sup>oyl</sup>rest ~~XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX~~ aufweist. Als be-

sonders vorteilhafte äthylenisch ungesättigte Monomere haben sich die Bismethacrylate der p-Hydroxybenzoesäure erwiesen, d.h. solche Verbindungen, welche über die Carboxygruppe einen Substituenten gebunden enthalten, der einen endständigen Methacrylatrest aufweist und die ferner in para-Stellung zur Carboxygruppe einen Methacrylatrest aufweisen oder einen Substituenten mit einem endständigen Methacrylatrest.

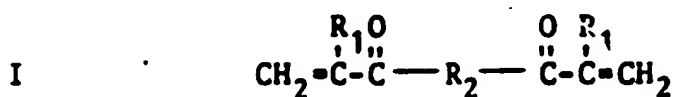
Typische filmbildende Bindemittel zur Herstellung eines photographischen Materials nach der Erfindung, welche eine Entwicklung in verdünnten wäßrigen alkalischen Lösungen ermöglichen, d.h. typische, für die Herstellung photographischer Materialien nach der Erfindung geeignete Bindemittel, die im nicht polymerisierten Zustand in verdünnten wäßrigen alkalischen Lösungen löslich sind, durch Belichtung mit aktinischer Strahlung jedoch in diesen Lösungen unlöslich werden, sind Carboxylgruppen aufweisende Polymere oder sog. carboxylierte Polymere, z.B. Vinyladditionspolymere mit freien Carboxylsäuregruppen.

Als besonders vorteilhafte Bindemittel zur Herstellung photographischer Materialien nach der Erfindung haben sich Mischpolymerisate erwiesen, die zu 30 bis 94 Mol-% aus Resten aus einem oder mehreren Alkylacrylaten, einschließlich Alkylmethacrylaten sowie zu 70 bis 6 Mol-% aus Resten aus einem oder mehreren  $\alpha$ ,  $\beta$ -äthylenisch ungesättigten Carbonsäuren bestehen.

Die photopolymerisierbaren Schichten photographischer Materialien nach der Erfindung sind, wie bereits dargelegt, zäh, nicht spröde und extrem abriebfest und weisen höchstens nur sehr wenig oder gar keine Löcher (pinholes) auf, weshalb sie sich insbesondere zur Herstellung von Photoresistbildern eignen. Die aus den Schichten unter Verwendung wäßriger alkalischer Entwicklerlösungen erzeugten Photoresistbilder können, nachdem sie ihren Zweck erfüllt haben, leicht mit einer starken alkalischen Lösung entfernt werden. Dies bedeutet, daß auf die Verwendung von gefährlichen organischen Lösungsmitteln verzichtet werden kann. Mit den erfindungsgemäßen photographischen Materialien lassen sich

Bilder eines ausgezeichneten Auflösungsvermögens erhalten, sogar dann, wenn relativ dicke Schichten verwendet werden. Überraschenderweise leiden diese Schichten nicht an dem bekannten Sauerstoff-Inhibierungseffekt, der für die meisten bekannten photopolymerisierbaren Schichten des Standes der Technik typisch ist und durch den die Lichtempfindlichkeit dicker photopolymerisierbarer Schichten nachteilig beeinflusst wird. Infolgedessen brauchen photographische Materialien nach der Erfindung mit dicken photopolymerisierbaren Schichten nicht im Vakuum exponiert zu werden oder mit einer Deckschicht bedeckt zu werden, welche den Zutritt von Sauerstoff verhindert.

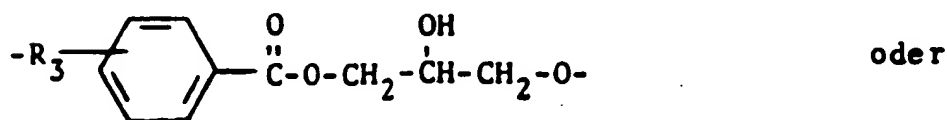
Zur Herstellung photographischer Materialien nach der Erfindung geeignete Bisacryloylderivate von p- oder m-Hydroxy- oder Aminobenzoessäuren sind beispielsweise solche der folgenden Strukturformel:



worin bedeuten:

$\text{R}^1$  ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest und

$\text{R}^2$  ein Bindeglied einer der folgenden Formeln:



worin  $\text{R}^3$  ein Sauerstoffatom darstellt oder einen Iminorest in p- oder m-Stellung des Benzolkernes.



Typische Monomere, die unter die Formel I fallen, sind beispielsweise:

- 2-Hydroxy-3-acryloyloxypropyl-4-acryloyloxybenzoat,
- 2-Hydroxy-3-acryloyloxypropyl-3-acryloyloxybenzoat,
- 2-Hydroxy-3-acryloyloxypropyl-3-acrylamidobenzoat,
- 2-Hydroxy-3-acryloyloxypropyl-4-methacryloyloxybenzoat,
- 2-Hydroxy-3-acryloyloxypropyl-3-methacryloyloxybenzoat,
- 2-Hydroxy-3-acryloyloxypropyl-4-methacrylamidobenzoat,
- 2-Hydroxy-3-acryloyloxypropyl-3-methacrylamidobenzoat,
- 2-Hydroxy-3-acryloyloxypropyl-3-(2-hydroxy-3-acryloyloxypropoxy)-benzoat,
- 2-Hydroxy-3-acryloyloxypropyl-4-(2-hydroxy-3-acryloyloxypropyl-amino)benzoat,
- 2-Hydroxy-3-acryloyloxypropyl-3-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)benzoat,
- 2-Hydroxy-3-acryloyloxypropyl-4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)benzoat,
- 2-Hydroxy-3-acryloyloxypropyl-3-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropylamino)benzoat,
- 2-Hydroxy-3-acryloyloxypropyl-4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropylamino)benzoat,
- 2-Hydroxy-3-methacryloyloxypropyl-4-acryloyloxybenzoat,
- 2-Hydroxy-3-methacryloyloxypropyl-3-acrylamidobenzoat,
- 2-Hydroxy-3-methacryloyloxypropyl-4-methacryloyloxybenzoat,
- 2-Hydroxy-3-methacryloyloxypropyl-3-methacryloyloxybenzoat,
- 2-Hydroxy-3-methacryloyloxypropyl-4-methacrylamidobenzoat,
- 2-Hydroxy-3-methacryloyloxypropyl-3-methacrylamidobenzoat,
- 2-Hydroxy-3-methacryloyloxypropyl-4-(2-hydroxy-3-acryloyloxypropoxy)benzoat,
- 2-Hydroxy-3-methacryloyloxypropyl-3-(2-hydroxy-3-acryloyloxypropyl-amino)benzoat,

2-Hydroxy-3-methacryloyloxypropyl-4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)benzoat,

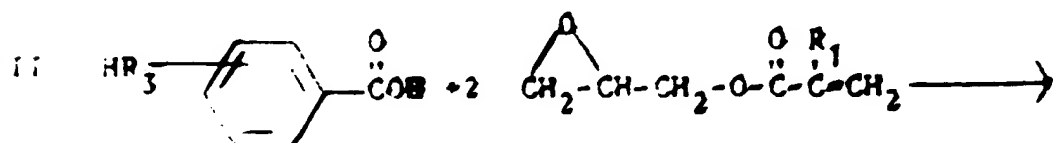
2-Hydroxy-3-methacryloyloxypropyl-3-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)benzoat,

2-Hydroxy-3-methacryloyloxypropyl-4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropylamino)benzoat,

2-Hydroxy-3-methacryloyloxypropyl-3-(2-hydroxy-3-methacryloylpropylamino)benzoat.

Die erfindungsgemäß verwendeten äthylenisch ungesättigten photopolymerisierbaren Monomeren können durch Kondensation einer p- oder m-Hydroxy- oder Aminobenzoesäure mit einer geeigneten Acrylverbindung oder mehreren Acrylverbindungen nach üblichen bekannten Kondensationsmethoden hergestellt werden. Sollen sowohl die Carboxygruppen wie auch die Hydroxy- oder Aminogruppen der Benzoesäure durch den gleichen Acryloylrest substituiert werden, so kann die Herstellung der Monomeren in einer einstufigen Reaktion erfolgen, in welcher die Benzoesäure mit einer Reaktionskomponente, wie beispielsweise Glycidylacrylat kondensiert wird. Ein solcher Reaktionsmechanismus ist im folgenden durch die Reaktionsgleichung II dargestellt.

Sollen demgegenüber die Carboxygruppe einerseits und die Hydroxy- oder Aminogruppe der Benzoesäure andererseits durch verschiedene Acryloylreste substituiert werden, so wird ein zweistufiges Verfahren angewandt, in dem die Hydroxy- oder Aminogruppe zunächst mit einem Acryloylchlorid kondensiert wird, das nicht mit der Carboxygruppe reagiert, worauf dann die Carboxygruppe mit beispielsweise Glycidylacrylat umgesetzt wird. Ein solches zweistufiges Verfahren wird im folgenden durch die Reaktionsgleichung III dargestellt.



2-Hydroxy-3-methacryloyloxypropyl-4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)benzoat,

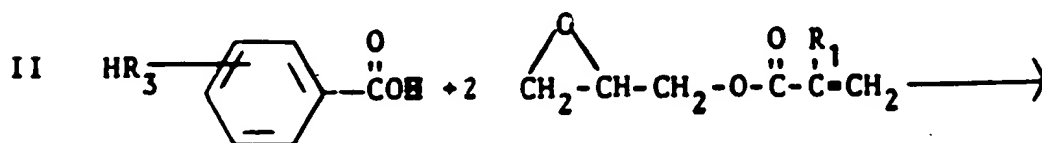
2-Hydroxy-3-methacryloyloxypropyl-3-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)benzoat,

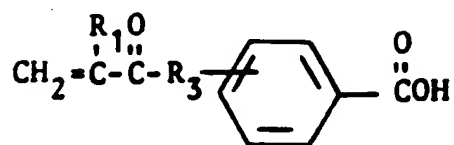
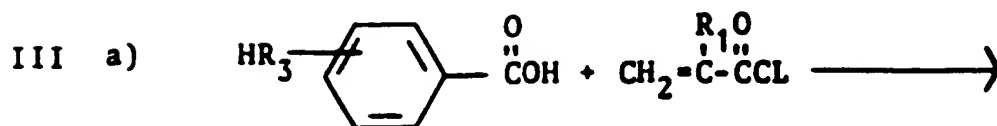
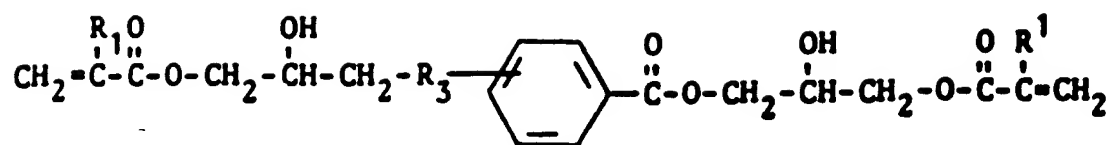
2-Hydroxy-3-methacryloyloxypropyl-4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropylamino)benzoat,

2-Hydroxy-3-methacryloyloxypropyl-3-(2-hydroxy-3-methacryloylpropylamino)benzoat.

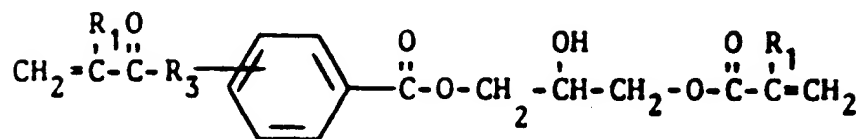
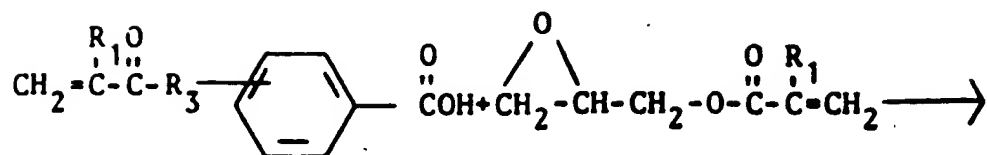
Die erfindungsgemäß verwendeten äthylenisch ungesättigten photopolymerisierbaren Monomeren können durch Kondensation einer p- oder m-Hydroxy- oder Aminobenzoesäure mit einer geeigneten Acrylverbindung oder mehreren Acrylverbindungen nach üblichen bekannten Kondensationsmethoden hergestellt werden. Sollen sowohl die Carboxygruppen wie auch die Hydroxy- oder Aminogruppen der Benzoesäure durch den gleichen Acryloylrest substituiert werden, so kann die Herstellung der Monomeren in einer einstufigen Reaktion erfolgen, in welcher die Benzoesäure mit einer Reaktionskomponente, wie beispielsweise Glycidylacrylat kondensiert wird. Ein solcher Reaktionsmechanismus ist im folgendendurch die Reaktionsgleichung II dargestellt.

Sollen demgegenüber die Carboxygruppe einerseits und die Hydroxy- oder Aminogruppe der Benzoesäure andererseits durch verschiedene Acryloylreste substituiert werden, so wird ein zweistufiges Verfahren angewandt, in dem die Hydroxy- oder Aminogruppe zunächst mit einem Acryloylchlorid kondensiert wird, das nicht mit der Carboxygruppe reagiert, worauf dann die Carboxygruppe mit beispielsweise Glycidylacrylat umgesetzt wird. Ein solches zweistufiges Verfahren wird im folgenden durch die Reaktionsgleichung III dargestellt.





b)



In typischer Weise wird die einstufige Reaktion bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei einer Temperatur von 50 bis 100°C durchgeführt und zwar in vorteilhafter Weise in Gegenwart eines thermischen Polymerisationsinhibitors.

Als Polymerisationinhibitor können beispielsweise verwendet werden p-Methoxyphenol, Chinon, Hydrochinon, n-Dinitrobenzol, Phenothiazin und dergleichen.

Vorzugsweise erfolgt die Reaktion des weiteren in Gegenwart eines Katalysators, der die Aufspaltung des Glycidylringes unterstützt, z.B. in Gegenwart von Tetramethylammoniumchlorid, Natriumchlorid, Natriumhydroxid, Natriumbicarbonat oder Lithiumacetat.

Die Umsetzung kann dabei in einem Lösungsmittel durchgeführt werden, z.B. Aceton, Acetonitril, Tetrahydrofuran, N,N-Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid.

Die erste Stufe der zweistufigen Reaktion wird in vorteilhafter Weise bei verminderten Temperaturen durchgeführt, z.B. bei einer Temperatur von 0 bis 10°C, vorzugsweise in einer Lösungsmittelmischung, z.B. einer Mischung aus Methylenchlorid und Wasser oder Pyridin sowie in Gegenwart eines Säureacceptors, z.B. Natriumhydroxid, Pyridin, Trimethylamin oder Triäthylamin. Die zweite Stufe des zweistufigen Verfahrens kann unter Verwendung der gleichen Ausgangsstoffe und unter Einhaltung der gleichen Bedingungen wie das einstufige Verfahren durchgeführt werden.

Obgleich die beschriebenen Monomeren zu vorteilhaften Ergebnissen bei Verwendung in Schichten ohne Bindemittel führen oder auch in Schichten, die als Bindemittel ein oder mehrere filmbildende Polymere ohne Carboxylgruppen aufweisen, entfalten sie ihre besondere Wirksamkeit erst dann, wenn sie in Kombination mit einem Carboxylgruppen aufweisenden Polymeren als Bindemittel verwendet werden.

Als besonders vorteilhafte Bindemittel zur Herstellung photographischer Materialien nach der Erfindung haben sich freie Carboxylsäuregruppen aufweisende Vinyladditionspolymere erwiesen, die vorzugsweise hergestellt werden aus 30 bis 94 Mol-%en eines oder mehrerer Alkylacrylate sowie 70 bis 6 Mol-%en aus einer oder mehreren  $\alpha$ -, $\beta$ -äthylenisch ungesättigten Carboxylsäuren und insbesondere aus 61 bis 94 Mol-%en zweier Alkylacrylate und 39 bis 6 Mol-%en aus einer  $\alpha$ -, $\beta$ -äthylenisch ungesättigten Carboxylsäure.

Besonders geeignete Alkylacrylate zur Herstellung der polymeren Bindemittel sind beispielsweise Methylacrylat, Äthylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat, Methylmethacrylat, Äthylmethacrylat und Butylmethacrylat. Besonders geeignete  $\alpha$ -, $\beta$ -äthylenisch ungesättigte Carboxylsäuren sind beispielsweise Acrylsäure und Methacrylsäure.

Als besonders vorteilhaft haben sich solche filmbildenden polymeren Bindemittel erwiesen, die Inherent-Viskositäten von etwa 0,05 bis 2,0, gemessen in N,N-Dimethylformamid in einer Konzentration von 0,25 g pro Deciliter Lösung und einer Temperatur von 25°C haben. Als ganz besonders vorteilhaft haben sich solche Polymeren erwiesen, die Inherent-Viskositäten von etwa 0,1 bis 0,4 aufweisen.

Unerwarteter Weise wurde gefunden, daß insbesondere Terpolymere aus Methylmethacrylat, Äthylacrylat und Methacrylsäure in Molverhältnissen von 40 bis 65%, 20 bis 45% bzw. 10 bis 25% zur Herstellung von Photoresistschichten geeignet sind, die durch besonders saubere Entwicklungscharakteristika gekennzeichnet sind. Im Gegensatz zu den bisher bekannten Photoresistschichten hinterbleiben bei Verwendung der erfindungsgemäß verwendeten Bindemittel und insbesondere bei Verwendung von diesen Terpolymeren nach der Entwicklung keine Mikrorückstände. Bei Verwendung der erfindungsgemäß verwendeten Bindemittel brauchen somit Metalloberflächen, von denen die Photoresistschichten durch eine Entwick-

lung mit milden alkalischen Lösungen entfernt worden sind, keiner weiteren chemischen oder mechanischen Reinigungsoperation mehr zu unterworfen werden, um sie für eine Metallplattierung vorzubereiten. Die Tatsache, daß Metallschichten ohne weiteres auf Oberflächen zur Haftung gebracht werden können, von denen die erfindungsgemäß verwendeten polymeren Bindemittel entfernt wurden, ohne daß eine Nachbehandlung der freigelegten Oberflächen erfolgt, war nicht zu erwarten.

Im Falle der bisher bekannten Photoresistschichten hat sich stets gezeigt, daß bei Versuchen eine Metallschicht direkt auf eine Oberfläche aufzubringen, von der vorher eine Photoresistschicht entfernt worden war, die Metallschicht entweder unmittelbar nach Aufbringen derselben abfiel oder daß nur eine sehr schwache Bindung erhalten wurde, die leicht aufbrach. So ist es beispielsweise möglich, Metallschichten, die auf eine von einer üblichen bekannten Photoresistschicht befreiten Oberfläche ohne Nachbehandlung derselben aufgetragen wurden, leicht mit einem Klebstoffband abzuziehen.

Die erfindungsgemäß verwendeten polymeren Bindemittel lassen sich leicht nach üblichen bekannten Additions-Polymerisationsverfahren herstellen, z.B. durch sog. Lösungspolymerisation, Massen-Polymerisation (bulk polymerization), ferner einer sog. Perl-Polymerisation, Emulsionspolymerisation und dergleichen, wobei die Polymerisation in Gegenwart von freie Radikale erzeugenden Polymerisationsinitiatoren erfolgen kann, beispielsweise in Gegenwart von Peroxyverbindungen, z.B. Benzoylperoxid, Di(tertiär-ämyl)peroxid oder Diisopropylperoxycarbonat, ferner Azo-initiatoren, z.B. 1,1'-Azodicyclohexanarbonitril, 2,2'-Azo-bis-(2-methylpropionitril) und dergleichen.

Die Polymerisationsreaktion kann dabei in Gegenwart eines üblichen inerten Lösungsmittels erfolgen. Vorzugsweise wird ein Alkohol niederen Molekulargewichts verwendet, der ein gutes Kettenübertragungsmittel ist, z.B. Äthylalkohol, um die Bildung von Polymeren geringeren Molekulargewichts durch Lösungspolymerisations-

verfahren zu fördern. Das Molekulargewicht kann des weiteren dadurch gesteuert werden, daß die Temperatur verändert wird, wobei gilt, daß umso höher die Anfangstemperatur ist, umso geringer das Molekulargewicht ist oder durch Veränderung der Katalysatormenge, wobei gilt, daß umso mehr Katalysator verwendet wird, umso geringer das Molekulargewicht ist.

Vorzugsweise erfolgt die Reaktion in einer inerten Atmosphäre, z.B. unter einer Stickstoffdecke. Die Polymerisationsmischung wird dabei auf eine Temperatur erhitzt, bei der der Polymerisationsinitiator freie Radikale erzeugt. Die im Einzelfalle günstigste Temperatur hängt dabei von den zu polymerisierenden Monomeren, dem im Einzelfalle verwendeten Initiator und dem gewünschten Molekulargewicht des Polymeren ab. Es können Temperaturen von etwa Raumtemperatur oder darunter bis zu etwa 100°C angewandt werden. Vorzugsweise wird die Polymerisationsreaktion soweit durchgeführt, daß keine nicht polymerisierten Monomeren mehr zurückbleiben und daß die Verhältnisse der einzelnen monomeren Reste im Polymer praktisch den monomeren Verhältnissen der zur Polymerisation verwendeten Ausgangsmischung entsprechen.

Die polymeren Bindemittel können nach üblichen bekannten Verfahren gereinigt werden, beispielsweise durch Ausfällung in einem Nichtlösungsmittel für das Polymer und anschließendem Waschen und Trocknen.

Zur Herstellung photographischer Materialien nach der Erfindung können des weiteren übliche bekannte photoaktivierbare Polymerisationsinitiatoren verwendet werden. Vorzugsweise werden solche Verbindungen verwendet, die bei üblichen Lagerungs- und Verarbeitungsbedingungen thermisch inaktiv sind, d.h. bei Temperaturen unterhalb etwa 100°C.



Typische geeignete Initiatoren zur Herstellung photographischer Materialien nach der Erfindung sind Aryldiazosulfone, beispielsweise solche, wie sie beschrieben werden in der FR-PS 2 096 333.

Andere geeignete Initiatoren sind polynukleare Chinone, beispielsweise des aus der US-PS 3 046 127 bekannten Typs, z.B. 9,10-Anthrachinon, 2-t.-Butylanthrachinon, 1,4-Naphthochinon, 9,10-Phenanthrachinon und 1,2-Benzanthrachinon. Geeignet sind ferner beispielsweise vicinale Polyketaldonylverbindungen, z.B. des aus der US-PS 2 367 660 bekannten Typs, z.B. Diacetyl und Benzil, ferner  $\alpha$ -Ketaldonylalkohole, z.B. des aus den US-PS 2 367 661 und 2 467 670 bekannten Typs, z.B. Benzoin, Pivaloin und dergleichen, ferner Acyloinäther, z.B. des aus der US-PS 2 448 828 bekannten Typs, z.B. 2-Methoxy-2-phenylacetophenon und 2-Äthoxy-2-phenylacetophenon, ferner in  $\alpha$ -Stellung durch Kohlenwasserstoffreste substituierte aromatische Acyloine, z.B. des aus der US-PS 2 722 512 bekannten Typs, z.B.  $\alpha$ -Methylbenzoin,  $\alpha$ -Allylbenzoin,  $\alpha$ -Phenylbenzoin und dergleichen.

Als besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung synergistisch wirksamer Mischungen von Initiatoren erwiesen, wie sie beispielsweise in der US-PS 3 427 161 beschrieben werden, z.B. Mischungen aus Benzophenon, einem p,p'-Dialkylaminobenzophenon oder Fluorenon mit einem zweiten Initiator, bestehend aus Benzoin, Benzoinmethylether, Anthrachinon, 2-Methylanthrachinon, Benzophenon, Benzil, Xanthon, 1,3,5-Triacetylbenzol, Fluorenon, Fluoren, Diacetyl, Propiophenon oder Benzaldehyd. Als besonders vorteilhaft hat sich eine Mischung aus Benzophenon und p,p'-Dimethylaminobenzophenon, auch bekannt als Michler's Keton erwiesen.

Die Photoresistschichten sowie die zur Herstellung der Photoresistschichten verwendeten Beschichtungsmassen können des weiteren thermische Polymerisationsinhibitoren aufweisen, d.h. Inhibitoren, die eine vorzeitige Polymerisation der äthylenisch ungesättigten Monomeren während der Aufbewahrung und Verarbeitung verhindern sollen. Geeignete Initiatoren sind beispielsweise

se p-Methoxyphenol, Hydrochinon, durch Alkylreste und Arylreste substituierte Chinone und Hydrochinone, p-Butylbrenzkatechin, Pyrogallol, Kupferresinat, Naphthylamine,  $\beta$ -Naphthol, Cuprochlorid, 2,6-Di-t.-butyl-p-cresol, Phenothiazin, Pyridin, Nitrobenzol, Dinitrobenzol, p-Toluchinon und Chloranil.

Die Beschichtungsmassen und Resistschichten können des weiteren die üblichen bekannten photographischen Zusätze enthalten, die Beschichtungsmassen zur Erzeugung von Photoresistschichten zugesetzt werden, z.B. Verbindungen zur Modifizierung der Flexibilität der Schichten, Verbindungen zur Modifizierung der Oberflächencharakteristika, Farbstoffe und Pigmente zum Färben der Schichten, Verbindungen zur Modifizierung des Haftvermögens der Schichten auf dem Schichtträger, Antioxidationsmittel, Konservierungsmittel und andere übliche bekannte Zusätze.

Zur Bereitung der Beschichtungsmassen können die verschiedensten üblichen bekannten Lösungsmittel verwendet werden, z.B. lösliche organische Lösungsmittel wie Ketone, z.B. 2-Butanon, Aceton, 4-Methyl-2-pentanon, Cyclohexanon, 2,4-Pentandion und 2,5-Hexandion, ferner Ester, z.B. 4-Butyrolacton, 2-Äthoxyäthylacetat und 2-Methoxyäthylacetat, schließlich Äther, z.B. 2-Methoxyäthanol, 2-Äthoxyäthanol und Tetrahydrofuran sowie Mischungen derartiger Lösungsmittel. Als zweckmäßig hat es sich erwiesen Beschichtungsmassen zu verwenden, die bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungsmasse jeweils etwa 1 bis 40 Gew.-% photopolymerisierbare Verbindungen und filmbildendes Bindemittel enthalten. Zur Erzeugung von Schichten, die sich besonders vollständig vom Schichtträger ablösen lassen, d.h. dadurch gekennzeichnet sind, daß<sup>51e</sup> bei der Entwicklung keinerlei Mikrorückstände hinterlassen, haben sich insbesondere Beschichtungsmassen erwiesen, die bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungsmasse 2,5 bis 30 Gew.-% Monomer enthalten sowie ferner 5 bis 40 Gew.-% Bindemittel, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungsmasse.

Als zweckmäßig hat es sich erwiesen, wenn das photopolymerisierbare Monomer in der photopolymerisierbaren Schicht in einer Konzentration von etwa 16 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schicht vorliegt und wenn ferner das Bindemittel in einer Konzentration von etwa 35 bis 83 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schicht vorhanden ist. Der bevorzugte Bereich an Initiator liegt bei 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der photopolymerisierbaren Verbindung.

Die erfindungsgemäßen photographischen Materialien können nach üblichen bekannten Beschichtungsverfahren unter Verwendung von Lösungsmitteln hergestellt werden.

Als Schichtträger können die üblichen bekannten Schichtträger verwendet werden, deren Verwendung zur Herstellung photographischer Materialien des erfindungsgemäßen Typs bekannt ist. Dies bedeutet, daß die Schichtträger beispielsweise aus faserförmigen Stoffen bestehen können, z.B. Papier, mit Polyäthylen beschichtetem Papier, mit Polypropylen beschichtetem Papier, Pergament, Tuch und dergleichen wie auch aus Folien und Platten aus Metallen, z.B. Aluminium, Kupfer, Magnesium und Zink, ferner aus Glas und mit Metallen, wie beispielsweise Chrom, Chromlegierungen, Stahl, Silber, Gold und Platin beschichteten Glaskörpern, ferner aus synthetischen polymeren Stoffen, z.B. Polyäthylen, Polypropylen, Poly(alkylmethacrylaten), z.B. Poly(methylmethacrylat), Polyesterfilmschichtträgern, z.B. aus Poly(äthylenterephthalat), Poly(vinylacetalen), ferner Polyamiden, z.B. aus Hexamethyldiamin und Adipinsäure, Celluloseesterfilmschichtträgern, z.B. aus Cellulosenitrat, Celluloseacetat, Celluloseacetatpropionat und Celluloseacetatbutyrat.

Die im Einzelfalle günstigste Schichtdicke der aufgetragenen Schicht hängt von dem Verwendungszweck des hergestellten Materials, der im Einzelfalle verwendeten Zusammensetzung der photopolymerisierbaren Schicht und der Natur anderer Verbindungen, die in der Schicht vorhanden sein können, ab. Typische Schichtstärken liegen

bei etwa 0,00254 bis 0,38 mm.

Die Beschichtungsmasse kann direkt auf einen Schichtträger aufgetragen und mit diesem zur Herstellung eines Resistbildes, einer Druckplatte und dergleichen verwendet werden oder aber die Beschichtungsmasse kann auch zunächst auf einen sog. temporären Schichtträger aufgetragen werden und dann, z.B. durch thermische Laminierung, auf den Schichtträger übertragen werden, mit dem zusammen die Schicht verwendet werden soll, wobei beispielsweise ganze Schichten oder nur Bildteile übertragen werden können. Derartige Übertragungsverfahren sind beispielsweise aus den US-PS 3 060 023, 3 346 383, 3 469 982, ~~MM~~ 3 703 373 und 3 690 882 bekannt.

Mit den photographischen Materialien nach der Erfindung lassen sich sog. photomechanische Bilder durch übliche bildweise Exponierung herstellen, wobei als Belichtungsquelle irgendeine aktinische Strahlung ausstrahlende Lichtquelle verwendet werden kann, durch die eine Polymerisation und somit ein Unlöslichmachen der bestrahlten Bezirke erreicht wird. Dabei können verschiedene Belichtungszeiten angewandt werden, z.B. einige Sekunden bis mehrere Minuten oder länger. Im allgemeinen haben sich Belichtungszeiten von 10 Sekunden bis 15 Minuten als zweckmäßig erwiesen. Als geeignete Lichtquellen haben sich insbesondere solche erwiesen, die eine an sichtbarer Strahlung reiche Strahlung aussenden sowie Lichtquellen, die eine an ultraviolettem Licht reiche Strahlung aussenden, z.B. Kohlebogenlampen, Xenonlampen, Quecksilberdampflampen, fluoreszierende Lampen, Wolframlampen, Laser und dergleichen.

Die Entwicklung eines Bildes in dem exponierten Material kann in verschiedener Weise erfolgen, z.B. durch Auswaschen der nicht exponierten, nicht unlöslich gemachten Bezirke mit einem Lösungsmittel, durch thermische Übertragung der nicht exponierten nicht gehärteten Bezirke oder durch andere übliche bekannte Methoden.

Obgleich bei dem Lösungsmittel verwendenden Auswaschverfahren organische Lösungsmittel, insbesondere solche, die zur Herstellung der Beschichtungsmassen verwendet wurden, verwendet werden können, sowie andere organische Lösungsmittel, ist das bevorzugte Entwicklungslösungsmittel doch eine wäßrige alkalische Lösung. Diese wäßrige alkalische Entwicklerlösung kann beispielsweise aus einer wäßrigen Lösung eines Alkalimetallcarbonates, z.B. Natriumcarbonat bestehen oder aus einer wäßrigen Lösung eines Alkalimetallhydroxides, z.B. Natriumhydroxid oder Mischungen hiervon. Schließlich können auch wäßrige Lösungen eines kurzkettigen Alkohols, z.B. Äthanol oder Isopropanol und dergleichen mit einem Alkanolamin verwendet werden, z.B. Äthanolamin, Propanolamin oder 2-Diäthylaminoäthanol.

Durch Verwendung einer oberflächenaktiven Verbindung in der Entwicklerlösung kann der Ablauf eines besonders sauberen Entwicklungsprozesses begünstigt werden. Die Alkalinität der Entwicklerlösung wird durch die im Einzelfalle verwendeten Zusammensetzung der photopolymerisierbaren Schicht bestimmt. Gegebenenfalls kann die Entwicklerlösung auch Farbstoffe, Pigmente und dergleichen enthalten. Die entwickelten Bilder können dann in üblicher Weise mit destilliertem Wasser abgespült und getrocknet sowie gegebenenfalls nacherhitzt oder nacherwärmt werden.

Das erhaltene Bild kann dann in üblicher bekannter Weise verarbeitet werden, z.B. mit einem bildsensibilisierenden Ätzmittel, einem Plattenlack und dergleichen, wenn das entwickelte Material als Druckplatte verwendet werden soll oder aber es kann eine Behandlung mit einem sauren Ätzmittel oder einem Plattierungsbad erfolgen, wenn die entwickelte Schicht als Resistschicht verwendet werden soll. Nachdem die Resistschicht ihren beabsichtigten Zweck erfüllt hat, läßt sie sich leicht mit einer starken Alkalilösung, z.B. einer 10%igen Natriumhydroxidlösung vom Schichtträger entfernen.

Im folgenden soll zunächst die Herstellung einiger erfindungsgemäß verwendbarer äthylenisch ungesättigter Monomere näher beschrieben werden.

**I. Herstellung von erfindungsgemäß verwendbaren äthylenisch ungesättigten Monomeren.**

---

**A) Herstellung von 2-Hydroxy-3-methacryloyloxypropyl-4-methacryloyloxybenzoat.**

**A1) Herstellung von 4-Methacryloyloxybenzoesäure**

Zu 2170 ml einer 2 N Natriumhydroxidlösung in einem 5 Liter fassenden 3-Hals-Rundkolben, ausgerüstet mit Rührer und Rückflußkühler wurden 300 g (2,17 Mole) p-Hydroxybenzoesäure gegeben. Es wurde dabei solange gerührt, bis eine vollständige Lösung eingetreten war. Der Kolben wurde dann in ein Eisbad gebracht, wobei die Temperatur der Lösung auf 5°C vermindert wurde. Die Mischung wurde dann durch Zusatz von 150 ml Dichloräthan verdünnt, worauf tropfenweise 226,5 g (2,17 Mole) Methacryloylchlorid zugegeben wurden, wobei die Temperatur zwischen 0 und 10°C gehalten wurde. Nach beendeter Methacryloylchlorid-zugabe wurden rasch weitere 150 ml 1,2-Dichloräthan zugegeben und das Eisbad wurde entfernt. Nach 18 Stunden langem Rühren wurde die Mischung in einen Scheidetrichter überführt, aus dem die wäßrige Schicht entfernt wurde und durch Zusatz von 2 Litern 4%iger Chlorwasserstoffsäure unter Rühren angesäuert wurde. Das ausgefallene feste Reaktionsprodukt wurde abfiltriert, auf einem Filter mit 2 Litern Wasser gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Der Schmelzpunkt des Reaktionsproduktes lag bei 183 bis 185°C. Das nuklear-magnetische Resonanzspektrum des Reaktionsproduktes entsprach der Struktur von 4-Methacryloyloxybenzoesäure.

**A2) Weiterverarbeitung der 4-Methacryloyloxybenzoesäure**

Eine Mischung aus 329,3 g (1,595 Mole) 4-Methacryloyloxybenzoesäure,

500 g (3,51 Mole) Glycidylmethacrylat, 14,6 g (0,133 Mole) Tetramethylammoniumchlorid und 1,4 g (0,011 Mole) p-Methoxyphenol wurde in einen 2 Liter fassenden 2-Halskolben, ausgerüstet mit Rührer und Rückflußkühler, gebracht, worauf der Kolben in ein 80°C warmes Wasserbad gebracht und sein Inhalt 24 Stunden lang gerührt wurde. Die Reaktionsmischung wurde dann auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 500 ml 1,2-Dichloräthan verdünnt und durch Diatomenerde filtriert. Das Filtrat wurde dann in einem Schnellverdampfer bei 40°C konzentriert. Das Reaktionsprodukt fiel in Form einer bernsteinfarbenen bis gelben viskosen Flüssigkeit an. Das nuklearmagnetische Resonanzspektrum entsprach dem 2-Hydroxy-3-methacryloyloxypropyl-4-methacryloyloxybenzoat.

B) Herstellung von 2-Hydroxy-3-methacryloyloxypropyl-4-methacrylamidobenzoat.

---

B1) Herstellung von p-Methacrylamidbenzoesäure

Zu einer Mischung aus 20 g (0,146 Mole) p-Aminobenzoesäure, 146 ml 2 N Natriumhydroxidlösung und 200 ml Chloroform in einem 1 Liter Rundkolben, der sich in einem Eisbade befand, wurden langsam unter kräftigem Rühren 16,7 g (0,16 Mole) Methacryloylchlorid zugegeben, wobei die Temperatur bei 5 bis 10°C gehalten wurde. Die Mischung wurde dann in dem Eisbad weitere 15 Minuten lang gerührt und anschließend nochmals 30 Minuten lang bei Raumtemperatur, worauf sie 16 Stunden lang stehen gelassen wurde. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet. Die Ausbeute an Reaktionsprodukt mit einem Schmelzpunkt von 222 bis 224°C betrug 26,1 g. Das nuklearmagnetische Resonanzspektrum des Reaktionsproduktes stimmte mit der Struktur der p-Methacrylamidbenzoesäure überein.

B2) Weiterverarbeitung der p-Methacrylamidbenzoesäure

Eine Mischung aus 205,2 g (1,0 Mole) p-Methacrylamidbenzoesäure, 284,3 g (2,0 Mole) Glycidylmethacrylat, 18,3 g (0,168 Mole) Tetra-

methyllumoniumchlorid und 2,05 g p-Methoxyphenol wurde in einen 3 Liter fassenden 3-Hals-Rundkolben, ausgerüstet mit Thermometer, Rührer und Rückflußkühler, gebracht. Der Kolben wurde dann in ein 60°C warmes Wasserbad gebracht, worauf die Mischung langsam gerührt wurde, bis eine Lösung erhalten wurde. Diese wurde dann mit einem gleichen Volumen Wasser versetzt, worauf das Ganze nochmals 1 Stunde lang bei 60°C gerührt wurde. Noch im warmen Zustand wurde die organische Schicht abgetrennt, mit Methylenchlorid verdünnt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Daraufhin wurde die Methylenchloridlösung durch Zusatz von Kohle entfärbt, worauf die Lösung nach Entfernung der Kohle im Vakuum bei 40°C konzentriert wurde.

Das 2-Hydroxy-3-methacryloyloxypropyl-4-methacrylamidobenzoat fiel in Form eines dunklen/bernsteinfarbenen Öles in einer Ausbeute von 308 g ab. Beim Stehen bildete sich eine fast weiße wachsartige feste Masse. Die Struktur des Reaktionsproduktes wurde durch nuklearmagnetische Resonanzanalyse bestätigt.

C) Herstellung von 2-Hydroxy-3-methacryloyloxypropyl-p-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)benzoat.

In einem 300 ml fassenden Kolben wurden 25 g (0,181 Mole) p-Hydroxybenzoesäure, 54,0 g (0,380 Mole) Glycidylmethacrylat, 1,73 g (0,0158 Mole) Tetramethyllumoniumchlorid und 0,173 g p-Methoxyphenol miteinander vermischt. Die Mischung wurde etwa 65 Stunden lang auf 60°C erhitzt und danach mit Methylenchlorid extrahiert, bis eine klare Lösung vorlag. Die Methylenchloridextrakte wurden 3 x mit einer 0,1 molaren Natriumhydroxidlösung gewaschen und danach nochmals 3 x mit destilliertem Wasser, worauf die Extrakte über Magnesiumsulfat getrocknet wurden. Das Lösungsmittel wurde dann verdampft. Das 2-Hydroxy-3-methacryloyloxypropyl-p(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)benzoat hinterblieb in Form eines viskosen Öles. Die Ausbeute betrug 36,8 g. Die Struktur wurde durch nuklearmagnetische Resonanzanalyse bestätigt.



**D) Herstellung von 1,4-Bis(methacryloyloxymethyl)cyclohexan.**

Zu einer Mischung aus 25 g (0,173 Mole) 1,4-Cyclohexandimethanol, 37,8 g (0,346 Mole) Triäthylamin und 40 ml Methylenchlorid in einem 300 ml Rundkolben, der mit Eiswasser gekühlt wurde, wurden langsam 36,2 g (0,346 Mole) Methacryloylchlorid zugegeben, während die Temperatur unterhalb 32°C gehalten wurde. Während der Zugabe des Methacryloylchlorides wurden nochmals 40 ml Methylenchlorid zugesetzt. Nach beendeter Zugabe wurde die Mischung 2 Stunden lang bei Raumtemperatur und weitere 2 Stunden lang bei 42°C gerührt. Die Mischung wurde dann abgekühlt, worauf das Salz abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde 3 x mit Wasser, 2 x mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, nochmals 2 x mit Wasser und nochmals 2 x mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, und nochmals 2 x mit Wasser gewaschen. Daraufhin wurde das Filtrat über Magnesiumsulfat getrocknet, worauf das Methylenchlorid bei vermindertem Druck abdestilliert wurde. Das 1,4-Bis(methacryloyloxymethyl)-cyclohexan hinterblieb in Form eines Öles in einer Ausbeute von 21,1 g. Die Struktur der Verbindung wurde durch nuklearmagnetische Resonanzanalyse bestätigt.

Anal. Berechnet: C: 68,54; H: 8,63  
gefunden : C: 66,8; H: 8,6.

**E) Herstellung von 1,3-Dimethacryloyloxy-2,2,4,4-tetramethylcyclobutan.**

Zu einer Mischung von 25 g (0,173 Mole) 2,2,4,4-Tetramethylcyclobutan-1,3-diol, 41,5 g (0,38 Mole) Triäthylamin und 160 ml Methylenchlorid in einem 500 ml fassenden Rundhalskolben wurden 39,7 g (0,38 Mole) Methacryloylchlorid mit einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Temperatur des Kolbeninhaltes unterhalb 40°C blieb. Nach beendeter Zugabe wurde die Mischung 4 Stunden lang bei Raumtemperatur und daraufhin etwa 16 Stunden bei 40 bis 50°C gerührt. Danach wurde die Mischung abgekühlt, worauf das ausgefallene Triäthylaminhydrochloridsalz abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde 3 x mit Wasser, 2 x mit verdünnter Chlor-

wasserstoffsäure und nochmals 3 x mit Wasser gewaschen. Anschließend wurde es über Magnesiumsulfat getrocknet. Daraufhin wurde das Lösungsmittel abgedampft. Das Reaktionsprodukt hinterblieb in Form einer bernsteinfarbenen Flüssigkeit in einer Ausbeute von 44,1 g.

Anal.: Berechnet: C: 68,54; H: 8,63  
gefunden : C: 65,6; H: 8,2.

F) Herstellung von 1,4-Bis(2-methacryloxyäthoxy)benzol

Zu einer Mischung von 19,8 g (0,10 Mole) 1,4-Bis(2-hydroxyäthoxy)-benzol, 21,8 g (0,20 Mole) Triäthylamin und 40 ml trockenem Methylenchlorid in einem 300 ml fassenden 3-Halskolben, dessen Inhalt in einem Eiswasserbad gekühlt wurde, wurden langsam 20,9 g (0,20 Mole) Methacryloylchlorid zugegeben, wobei die Temperatur unterhalb 30°C gehalten wurde. Nach beendeter Zugabe wurden weitere 40 ml Methylenchlorid zugesetzt, worauf die Mischung 3 1/2 Stunden lang bei Raumtemperatur und 2 Stunden lang bei 42°C gerührt wurde. Nach dem Abkühlen wurde das ausgefallene Salz durch Verdünnen des Gesamtvolumens mit Methylenchlorid auf 300 ml entfernt. Die Lösung wurde dann 2 x mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und 2 x mit Wasser gewaschen. Anschließend wurde sie über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde dann abgedampft. Das Reaktionsprodukt hinterblieb in einer Ausbeute von 30,1 g in Form einer weißen feste Masse mit einem Schmelzpunkt von 69 bis 72 °C.

Anal. Berechnet: C: 46,66; H: 6,63;  
gefunden: C: 64,6 ; H: 6,6.

G) Herstellung von 2-Hydroxy-3-methacryloyloxypropyl-2-methacryl-  
amidopropionat.

#### G1) Herstellung von 2-Methacrylamidopropionsäure

Zu einer Mischung von 80 g Natriumhydroxid in 200 ml Wasser und 44,55 g (0,5 Mole) DL-Alanin in einem 500 ml fassenden Rundkolben, eingetaucht in ein Eis-Isopropanolbad, bei einer Temperatur des Kolbeninhaltes von -5 bis 0°C wurden innerhalb eines Zeitraumes von 1,5 Stunden 52,2 g (0,5 Mole) Methacryloylchlorid gegeben. Nach der Entfernung aus dem Eisbad wurde der Kolben 1 Stunde lang stehen gelassen. Die Mischung wurde dann durch Zusatz konzentrierter Chlorwasserstoffsäure angesäuert, worauf der ausgefallene Niederschlag abfiltriert wurde. Durch Konzentrierung der Mutterlauge wurden zwei weitere Fraktionen erhalten. Die drei Fraktionen wurden miteinander vereinigt und mit Benzol extrahiert. Auf diese Weise wurden 13,3 g einer weißen festen Masse mit einem Schmelzpunkt von 120 bis 122°C erhalten. Die Struktur des Reaktionsproduktes wurde durch Infrarotanalyse bestätigt.

#### G2) Weiterverarbeitung der 2-Methacrylamidopropionsäure

Eine Mischung von 5 g (0,319 Mole) 2-Methacrylamidopropionsäure, 9,1 g (0,0638 Mole) Glycidyl-methacrylat, 0,6 g (0,00534 Mole) Tetramethylammoniumchlorid und 0,06 g p-Methoxyphenol wurde 18 Stunden lang in einem 300 ml fassendem 3-Rundhalskolben, ausgerüstet mit Rührer, Rückflußkühler und Thermometer, 18 Stunden lang gerührt. Dabei befand sich der Kolben in einem 50°C warmen Wasserbad. Danach wurde die Mischung durch Zusatz von 50 ml Methylenchlorid verdünnt, 3 x mit 25 ml Anteilen einer 11igen Natriumhydroxidlösung gewaschen, nochmals 2 x mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Daraufhin wurde filtriert, worauf das Filtrat in einem Schnellverdampfer bei 30°C konzentriert wurde. Es wurden insgesamt 8,0 g Reaktionsprodukt erhalten. Die Struktur wurde durch nuklearmagnetische Resonanzanalyse bestätigt.

Anal. Berechnet: C: 56,4; H: 7,1; N: 4,7  
gefunden : C: 54,4; H: 6,8; N: 2,8.

## II. Herstellung von erfindungsgemäß verwendbaren polymeren Bindemitteln

### I. Synthese von Poly(methylmethacrylat-co-äthylacrylat-co-methacrylsäure) (Molverhältnis 59:25:16)

In einen Kolben, ausgerüstet mit Stickstoffeinleitungsrohr, Rührer und Rückflußkühler wurden in Form einer Lösung eingeführt: 316 g (3,156 Mole) Methylmethacrylat, 135,3 g (1,351 Mole) Äthylalkohol. Daraufhin wurden noch 2,62 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) zugegeben. Bevor der Katalysator zugesetzt wurde, wurde das System 20 Minuten lang mit Stickstoff durchspült. Der Kolben wurde dann in ein 80°C warmes Bad gebracht, worauf der Kolbeninhalt 17 Stunden lang unter Stickstoff gerührt wurde. Die erhaltene klare Polymerlösung war schwach viskos. Das Polymer wurde aus der Lösung ausgefällt und gewaschen, in dem die Reaktionsmischung in kaltes Wasser gegossen wurde. Anschließend wurde das Polymer im Vakuum bei 50°C getrocknet.

Die Inherent-Viskosität des Polymeren, gemessen in N,N-Dimethylformamid (0,25 g Polymer pro Deziliter Lösung bei 25°C) lag bei 0,20.

Anal. Berechnet für  $C_{256}H_{389}O_{106}$ : C: 59,39; H: 7,91  
 gefunden C: 59,6; H: 8,1.

### II. Herstellung von Poly(methylmethacrylat-co-äthylacrylat-co-methacrylsäure) (Molverhältnis 27,3:63,5:9,2).

Das unter I) beschriebene Verfahren wurde wiederholt mit der Ausnahme jedoch, daß diesmal eine Lösung verwendet wurde, die 13,8 g (0,138 Mole) Methylmethacrylat, 32,2 g (0,32 Mole) Äthylacrylat, 4,0 g (0,047 Mole) Methacrylsäure und 450 ml Äthanol enthielt. Des weiteren wurden 0,25 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) verwendet.

### III. Herstellung von Poly(äthylacrylat-co-acrylsäure) (Molverhältnis 32,5:67,5).

Das unter I) beschriebene Verfahren wurde wiederholt, mit der Ausnahme jedoch, daß diesmal eine Lösung verwendet wurde, die 40 g (0,4 Mole) Äthylacrylat, 60 g (0,83 Mole) Acrylsäure und 500 ml Aceton sowie 0,25 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) enthielt. Die Reaktionsmischung wurde 16 Stunden lang auf eine Temperatur von 60°C erhitzt. Das Polymer wurde wie unter I) beschrieben isoliert.

### IV. Herstellung von Poly(butylacrylat-co-acrylsäure) (Molverhältnis 86:14).

Das unter I) beschriebene Verfahren wurde wiederholt, mit der Ausnahme jedoch, daß diesmal eine Lösung verwendet wurde, die 90 g (0,79 Mole) Butylacrylat, 10 g (0,14 Mole) Acrylsäure, 300 ml Aceton und 0,5 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionil) enthielt.

### V. Herstellung von fünf Poly(methylmethacrylat-co-äthylacrylat-co-methacrylsäure)-Terpolymeren.

Eine Mischung aus 439,2 g Methylmethacrylat, 284,4 g Äthylacrylat, 116,4 g Methacrylsäure und 7500 ml Äthanol wurde in einen 12 Liter fassenden Kolben gebracht. Der Kolbeninhalt wurde dann 1 Stunde lang mit Stickstoff ausgespült und in ein Temperaturbad mit einer konstanten Temperatur von 80°C gebracht. Unter Rühren wurde nun in drei Anteilen eine Lösung aus 4,2 g 2,2'-Azobis(2-methyl-propionitril) in 340 ml Äthanol zugesetzt, wobei nach jedem Anteil 40 ml Äthanol zugesetzt wurden.

Die erhaltene Mischung wurde 20 Stunden lang unter Rühren auf Rückflußtemperatur erhitzt. Das Volumen der Mischung wurde dann durch Abdestillation von Lösungsmittel auf die Hälfte reduziert, worauf die konzentrierte Lösung in etwa 95 bis 140 Liter Wasser gegossen wurde. Die überstehende Flüssigkeit wurde dann abdekantiert, worauf das ausgefallene Reaktionsprodukt nochmals mit

Wasser gewaschen wurde. Nach Abfiltration wurde das Reaktionsprodukt in einem Polyäthylengefäß vier Tage lang bei vermindertem Druck und einer Stickstoffgashülle bei 40°C und danach drei Tage lang im Vakuum getrocknet.

Das erhaltene Polymer, in der folgenden Tabelle I als Terpolymer C bezeichnet, fiel in einer Ausbeute von 700 g an. Die Inherent-Viskosität des Polymeren, gemessen in N,N-Dimethylformamid bei einer Konzentration von 0,25 g Polymer pro Deziliter bei 25°C lag bei 0,20.

Das Terpolymer C bestand im wesentlichen zu 50% aus Methylmethacrylatresten, zu 34% aus Äthylacrylatresten und zu 16% aus Methacrylsäureresten, bezogen auf Molprozentbasis.

Die in der folgenden Tabelle I aufgeführten Terpolymeren A, B, D und E wurden in entsprechender Weise hergestellt, jedoch unter Verwendung verschiedener Anteile von Methylmethacrylat und Äthylacrylat.

T a b e l l e I			
Terpolymer	Mol.-% Monomer		Inherent-Viskosität
	Methylmethacrylat	Äthylacrylat	
A	34	50	0,14
B	42	42	0,20
C	50	34	0,20
D	59	25	0,21
E	67	17	0,22

### III. Beispiele

#### Beispiel 1

Zunächst wurde eine photopolymerisierbare Beschichtungsmasse hergestellt aus:

1 g des unter I) hergestellten polymeren Bindemittels;  
1 g 2-Hydroxy-3-methacryloyloxypropyl-4-methacryloyloxybenzoat,  
hergestellt wie unter A) beschrieben;  
0,1 g Benzophenon;  
0,1 g Michler's Keton;  
5 ml Tetrahydrofuran.

Die Beschichtungsmasse wurde auf einen Schichtträger aus einem Epoxyharz mit einer 0,064 mm dicken Kupferschicht in einer Schichtstärke von naß gemessen 0,254 mm aufgetragen. Die aufgetragene Schicht wurde dann 5 Minuten lang an der Luft getrocknet und 15 Minuten lang auf 90°C erhitzt. Die aufgetragene Schicht wurde dann bildweise mit einer Xenonlampe belichtet, worauf ein Resistbild durch Aufsprühen einer 4%igen Natriumcarbonatlösung und einer Einwirkzeit von 60 Sekunden entwickelt wurde. Nach einer Einwirkzeit von 60 Sekunden wurde die Natriumcarbonatlösung durch Wasser abgespült. Das entwickelte Bild wurde an der Luft getrocknet.

Nunmehr wurde 60 Minuten lang mit einer Ferrichloridätzlösung geätzt. Es zeigte sich, daß das Resistbild durch diese Behandlung nicht zerstört wurde. Hieraus ergibt sich die Eignung der Aufzeichnungsmaterialien, beispielsweise zur Herstellung gedruckter Schaltungen. Dadurch, daß die Resistschicht der Einwirkung des Ferrichloridätzmittels widerstand, schützt die Photoresistschicht die Kupferlage, die die Photoresistschicht überdeckt. Das andere Kupfer wurde durch das Ätzmittel entfernt. Nach dem Ätzprozeß wurde das Material mit Wasser gewaschen, worauf das Resistbild durch Behandlung mit einer 10%igen Natriumhydroxidlösung abgewaschen wurde. Die Kupferschicht war in den Bezirken, die durch die Photoresistschicht geschützt wurde voll intakt. Das erhaltene Material konnte als gedruckte Schaltung verwendet werden.

Entsprechende Ergebnisse wurden dann erhalten, wenn Photoresistschichten verwendet wurden, die hergestellt wurden aus den Monomeren gemäß A) bis C) und den Bindemitteln II bis IV). In allen Fällen wurden widerstandsfähige Resistbilder durch Entwicklung in verdünnten alkalischen Lösungen erhalten, welche sauren Ätzmitteln gut widerstanden.

### Beispiel 2

Zunächst wurden die Oberflächen von Kupferschichtträger durch Eintauchen in eine 3 Vol.-%ige Schwefelsäurelösung deoxidiert. Anschließend wurden die Schichtträger gespült und getrocknet.

Gleichzeitig wurden fünf verschiedene Photoresistmassen unter Verwendung der in der Tabelle I gekennzeichneten Terpolymeren hergestellt, wobei die Bereitung der Beschichtungsmasse im übrigen wie in Beispiel 1 beschrieben erfolgte. Die einzelnen Beschichtungsmassen unterschieden sich somit lediglich dadurch, daß zu ihrer Herstellung ein verschiedenes Terpolymer verwendet wurde. Nach dem die beschichteten Schichtträger 5 Minuten lang bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet worden waren, wurden sie 5 Minuten lang auf 90°C erhitzt.

Die Aufzeichnungsmaterialien wurden dann durch einen Stufenkeil mit 14 Dichtestufen mit einer Dichte von 0,04 (Stufe 1) bis zu einer Dichte von 2,05 (Stufe 14) mit Dichteinkrementen von 0,15 belichtet.

Die Resistbilder wurden dann dadurch entwickelt, daß auf die Resistschichten eine 4%ige Natriumcarbonatlösung gesprüht wurde, die nach einer Einwirkdauer von 60 Sekunden durch Wasser abgespült wurde. Anschließend wurde an der Luft getrocknet.

Um sicherzustellen, daß keine Oxide auf den Kupferoberflächen vorhanden waren, die während des Entwicklungsprozesses freigelegt wurden, wurden diese freigelegten Bezirke mit einer 3%igen Schwe-



felsäurelösung behandelt und anschließend mit Wasser gespült. Da Schwefelsäure Kupfer nicht ätzt, wurde während dieser Verfahrensstufe weder Metall entfernt noch Mikrorückstände der Photoresistschicht, sofern solche vorhanden waren.

Die freigelegten Kupferbezirke wurden mittels eines Kupfersulfat-Plattierungsbad es plattiert. Die Eigenschaften der verarbeiteten Schichtträger sind in der folgenden Tabelle II zusammengestellt.

T a b e l l e    II

Terpolymer	Empfindlichkeit	Entwicklung	Sauberkeit
A	8	ausgezeichnet	ausgezeichnet
B	8	"	"
C	8	"	"
D	7	sehr gut	"

Die Schichtträger, die mit Beschichtungsmassen mit den Terpolymeren A, B, C und D beschichtet worden waren, zeigten gute Entwicklungseigenschaften. Der Schichtträger, der mit einer Beschichtungsmasse mit dem Terpolymer D beschichtet wurde, mußte etwas länger mit dem Entwickler in Kontakt belassen werden, um eine entsprechende Entfernung der Resistschicht zu erreichen. Aus diesem Grunde wurde die Photoresistschicht mit dem Terpolymer D auf 30 Sekunden lang besprüht.

Die Schichtträger, die mit Resistschichten mit den Terpolymeren A, B, C und D beschichtet worden waren, wiesen nach der Entwicklung keinerlei Mikrorückstände auf, die die Adhäsion des aufplattierten Kupfers behinderten. In allen diesen Fällen haftete

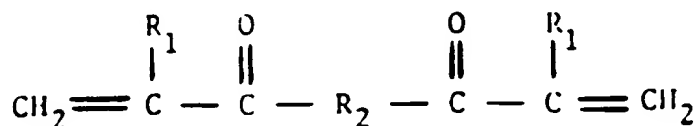
das aufplattierte Kupfer fest auf den sauberen Oberflächen, ohne daß ein Ätzen erforderlich war.

Die Schicht mit dem Terpolymeren A wies eine sehr hohe Empfindlichkeit mit ausgezeichneten Entwicklungs- und Reinheitseigenschaften auf. Bei diesem Terpolymeren handelt es sich um kein besonders bevorzugtes Polymer, da es einen etwas geringeren Grad von Festigkeit nach der Exponierung im Vergleich zu den anderen Schichten aufweist. Die bevorzugten Schichten wiesen sämtlich ausgezeichnete Empfindlichkeitscharakteristika auf. Die Empfindlichkeit ist in Form der Anzahl der Stufen angegeben, die entwickelt wurden.

---

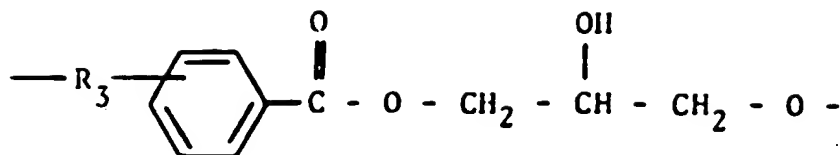
P A T E N T A N S P R O C H E

- (1.) Photographisches Material, bestehend aus einem Schichtträger und mindestens einer hierauf aufgetragenen photopolymerisierbaren Schicht mit einem äthylenisch ungesättigten Monomeren, einem filmbildenden Bindemittel und einem photoaktivierbaren Polymerisationsinitiator, dadurch gekennzeichnet, daß die photopolymerisierbare Schicht (1) als äthylenisch ungesättigtes Monomer ein Bisacryloylderivat einer p- oder m-Hydroxy- oder Aminbenzoesäure und (2) als Bindemittel ein Carboxylgruppen aufweisendes Polymer enthält.
2. Photographisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die photopolymerisierbare Schicht als äthylenisch ungesättigtes Monomer ein Bismethacrylat einer p-Hydroxybenzoesäure enthält.
3. Photographisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die photopolymerisierbare Schicht als äthylenisch ungesättigtes Monomer ein Monomer der folgenden Formel enthält:



worin bedeuten:

- $\text{R}_1$  ein Wasserstoffatom oder ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und
- $\text{R}_2$  ein Rest einer der folgenden Formeln:



oder



worin R<sub>3</sub> ein Sauerstoffatom oder einen Iminorest in m- oder p-Stellung darstellt.

4. Photographisches Material nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die photopolymerisierbare Schicht als äthylenisch ungesättigtes Monomer 2-Hydroxy-3-methacryloyloxypropyl-4-methacryloyloxybenzoat oder 2-Hydroxy-3-methacryloyloxypropyl-p-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxyl)-benzoat enthält.
5. Photographisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die photopolymerisierbare Schicht als Bindemittel ein Polymer enthält, das hergestellt ist aus 30 bis 94 Mol-%en eines oder mehrerer Alkylacrylate und aus 70 bis 6 Mol-%en einer oder mehrerer α,β-äthylenisch ungesättigter Carbonsäuren.
6. Photographisches Material nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die photopolymerisierbare Schicht als Bindemittel ein Polymer enthält, das hergestellt ist aus 61 bis 94 Mol-%en zweier Alkylacrylate und aus 39 bis 6 Mol-%en einer α,β-äthylenisch ungesättigten Carbonsäure.

7. Photographisches Material nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die photopolymerisierbare Schicht als Bindemittel ein Terpolymer aus Methylmethacrylat, Äthylacrylat und Methacrylsäure enthält.
8. Photographisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die photopolymerisierbare Schicht als photoaktivierbaren Polymerisationsinitiator eine Mischung aus Benzophenon und Michler's Keton enthält.
9. Photographisches Material nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die photopolymerisierbare Schicht aufgebaut ist aus einer Mischung aus
  - (a) 16 bis 60 Gew.-% des äthylenisch ungesättigten Monomeren;
  - (b) 35 bis 83 Gew.-% des filmbildenden Bindemittels und
  - (c) 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des äthylenisch ungesättigten Monomeren, des Polymerisationsinitiators.
10. Photographisches Material nach Ansprüchen 7 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß das filmbildende Bindemittel aus einem Terpolymeren aus 40 bis 65 Mol-% Methylmethacrylat, 20 bis 45 Mol-% Äthylacrylat und 10 bis 25 Mol-% Methacrylsäure besteht.
11. Photographisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Schichtträger aus einem metallischen Schichtträger besteht.
12. Photographisches Material nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Schichtträger aus einer Kupferplatte oder Kupferfolie besteht.